


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

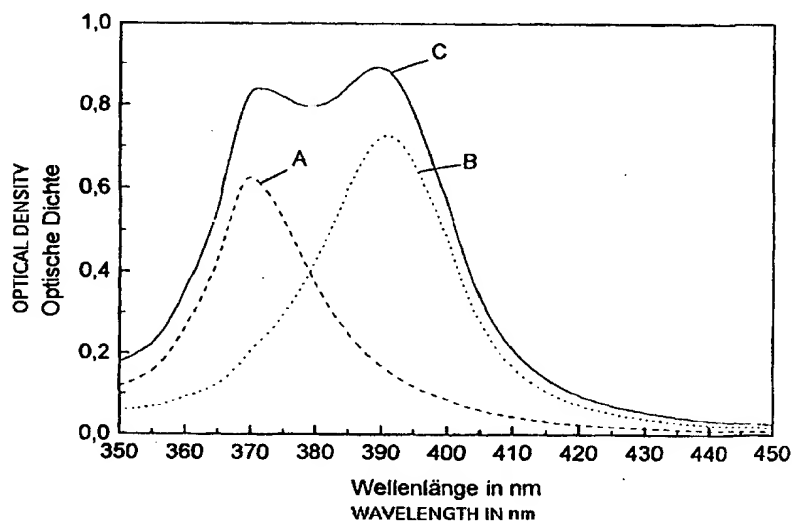
<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>G02B 5/30, C03C 4/08, 23/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/02069</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 13. Januar 2000 (13.01.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE99/01783 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 17. Juni 1999 (17.06.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 29 970.2      4. Juli 1998 (04.07.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> F.O.B. GMBH GESELLSCHAFT ZUR FERTIGUNG FARBIGER OPTOELEKTRONISCHER BAUELEMENTE [DE/DE]; Schwoitscher Strasse 2, D-06184 Gröbers (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> DROST, Wolf-Gernot [DE/DE]; Lortzingbogen 29, D-06124 Halle (DE). BERGER, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 50, D-06114 Halle (DE). <b>(74) Anwalt:</b> VOIGT, Wolf-Rüdiger; Alter Markt 1-2, D-06108 Halle (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, JP, KR, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

**(54) Title:** METHOD FOR PRODUCING UV POLARIZERS

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON UV-POLARISATOREN

**(57) Abstract**

The invention relates to a method for producing UV polarizers, according to which spheroid particles situated near the surface of the glass are incorporated into the support material (primarily standard float glass) in a novel arrangement. According to said method for producing UV polarizers, after the introduction of metal ions (e.g. silver ions) into the glass surface, a large size distribution of particles is achieved by multiple alternation of a heat treatment for separating out spherical metal particles, followed by the renewed introduction of metal ions and a subsequent heat treatment. A deformation of the glass produces spheroid particles of various sizes and different semi-axis relationships. The particles are characterized by their large size distribution and are deformed differently in relation to their spheroid shape. In this way UV polarizers are produced which have a wide absorption range since the absorption bands having different maximum positions overlap.



### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von UV-Polarisatoren, wobei in das Trägermaterial (hauptsächlich Standard-Floatglas) in neuartiger Anordnung rotationsellipsoidförmige Partikel eingebaut sind, die sich nahe der Oberfläche des Glases befinden. Die Herstellung der UV-Polarisatoren erfolgt nach dem Einbringen von Metallionen (z.B. Silberionen) in die Oberfläche des Glases, indem durch einen mehrfachen Wechsel von Tempern zum Ausscheiden kugelförmiger Metallpartikel, einem erneuten Einbringen von Metallionen und nachfolgendem Tempern eine breite Größenverteilung der Partikel erreicht wird. Bei einer Deformation des Glases entstehen rotationsellipsoidförmige Partikel verschiedener Größe mit verschiedenen Halbachsenverhältnissen. Die Partikel zeichnen sich somit durch eine breitere Größenverteilung aus, wobei die Partikel in bezug auf die rotationsellipsoide Form unterschiedlich verformt sind. Damit wird es möglich, einen breiten Absorptionsbereich der UV-Polarisatoren zu erzeugen, indem sich die Absorptionsbanden mit unterschiedlichen Maximumslagen überlagern.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

### Verfahren zur Herstellung von UV-Polarisatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von UV-Polarisatoren, bei denen die Polarisation durch dichroitische Absorption erfolgt und bei denen in das Trägermaterial in neuartiger Anordnung rotationsellipsoidförmige metallische Partikel eingebaut sind. Als Trägermaterial wird hauptsächlich Standard-Floatglas verwendet. Dabei handelt es sich um Polarisatoren im ultravioletten Spektralbereich mit einem breiten Absorptionsbereich. Bei dem Verfahren wird das dichroitische Verhalten der Metallpartikel beeinflusst, indem spezielle Verfahrensschritte zum Einbringen und zum Bearbeiten submikroskopischer metallischer Partikel im Trägermaterial durchgeführt werden.

Die Erzeugung von linear polarisiertem Licht aus unpolarisiertem oder gering polarisiertem Licht kann auf der Grundlage verschiedener physikalischer Gegebenheiten erfolgen.

Zum Beispiel wird bei der Nutzung der Doppelbrechung zur Erzeugung von linear polarisiertem Licht die Eigenschaft ausgenutzt, daß in optisch anisotropen Medien der einfallende Lichtstrahl, wenn er sich nicht in Richtung der optischen Achse fortpflanzt, in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl zerlegt wird, die senkrecht zueinander polarisiert sind. Anwendungsbeispiele sind die seit Jahren bekannten Polarisationsprismen (Nicolsches Prisma, Glan-Thompson-Prisma, Wollaston-Prisma, u.a.). Nachteil dieser Prismen ist ihr massiver und damit auch teurer Aufbau sowie die sehr eingeschränkte nutzbare Fläche und die Notwendigkeit einer exakten Positionierung. Weiterhin ist der Polarisierungseffekt stark wellenlängenabhängig.

Bei schräger Reflexion von unpolarisiertem Licht an durchsichtigen isotropen Körpern ist der reflektierte Strahl teilweise polarisiert, wobei vorwiegend die senkrecht zur Einfallsebene schwingende Komponente reflektiert wird. Ist der Einfallswinkel gleich dem Brewster-Winkel, so ist der reflektierte Strahl vollständig linear polarisiert. Anwendung findet dieser Effekt z.B. in polarisierenden Strahlteilern. Die Nachteile sind identisch mit denen der Polarisationsprismen.

Auf der Grundlage der sogenannten Hertzschen Polarisation wird in der DE-OS 28 18 103 ein "Verfahren zur Herstellung von aus einer Vielzahl von auf einer Glasträgerplatte angeordneten parallel zueinander ausgerichteten elektrisch leitenden Streifen bestehenden Polarisatoren" beschrieben. In der EP 0416 157 A1 mit dem Titel "Polarisator" wird ebenfalls auf die Hertzsche Polarisation zurückgegriffen.

Ein wesentlicher Nachteil der Hertzschen Polarisatoren ist, daß die unerwünschte Polarisationskomponente reflektiert wird. Dies ist für viele Anwendungszwecke, insbesondere bei Einsatz in Displays, sehr störend. Während derartige Polarisatoren im infraroten Spektralbereich erfolgreich verwendet werden, konnte ihr Anwendungsfeld auf Grund von Herstellungsschwierigkeiten bei der Erzeugung konstanter Abstände der Metallfilamente noch nicht effektiv auf den sichtbaren oder gar ultravioletten Spektralbereich ausgedehnt werden.

Die Mehrzahl der heutzutage eingesetzten Polarisatoren verwendet die dichroitische Absorption zur Erzeugung eines Polarisierungseffektes. Dabei wird ausgenutzt, daß bestimmte Moleküle oder Kristalle eine von der Schwingungsrichtung abhängige Absorption zeigen. Bei genügender Schichtdicke und isotroper Orientierung der Moleküle oder Kristalle tritt nur noch eine linear polarisierte Komponente aus dem Polarisator aus.

Die größte Gruppe, weil sehr preiswert herstellbar, stellen dabei mechanisch gedehnte Kunststoffolien dar, die mit dichroitischen Farbstoffen gefärbt werden. Die Dehnung bewirkt eine orientierte Absorption der Farbstoffmoleküle. Trotz vielfältiger Fortschritte bei der Herstellung dieser Folien (was sich auch in einer entsprechend großen Zahl von Patenten widerspiegelt) konnten die prinzipiellen Nachteile - chemische Unbeständigkeit, Empfindlichkeit gegen ultraviolette Strahlung, geringe mechanische Beständigkeit - nicht beseitigt werden. Im ultravioletten Spektralbereich sind diese Folien in der Regel nicht einsetzbar.

Um diese Nachteile auszugleichen, erscheinen dichroitische Kristalle, insbesondere nichtsphärische Metallpartikel, sehr vielversprechend. Speziell nichtsphärische Silberpartikel in der Größe 5 nm - 50 nm zeigen auf Grund ihrer speziellen Elektronenstruktur im Bereich 350 nm - 1000 nm das gewünschte Verhalten.

Es existieren verschiedene Ansätze, die diesen Effekt ausnutzen.

In US 4.049.338 "Light polarizing material method and apparatus" und US 5. 122.907 "Light polarizer and method of manufacture" wird vorgeschlagen, orientierte rotationsellipsoidförmige Metallpartikel mittels Abscheidung auf einer glatten Glas- oder Kunststoffoberfläche zu erzeugen. Die Exzentrizität der Partikel wird über den Abscheidungsprozeß gesteuert und so eingestellt, daß Maximumslagen der Absorption zwischen 400 nm und 3000 nm erreichbar sind.

Nachteil dieses Verfahrens ist die mechanische Empfindlichkeit der so erzeugten Schichten. Dies kann auch nicht ohne weiteres durch eine Schutzschicht ausgeglichen werden, da diese zur

Veränderung der Brechzahl der Partikelumgebung und somit zu Verschiebungen der Maximumslagen führt.

DE 29 27 230 C2 "Verfahren zur Herstellung einer polarisierten Glasfolie, danach hergestellte Glasfolie und Verwendung einer solchen Folie in Flüssigkristallanzeigen" beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Polarisators für Flüssigkristallanzeigen. Ausgangspunkt ist eine organische oder anorganische Glasschmelze, in welche nadelförmige Körper eingebracht werden. Aus dieser wird eine Glasfolie gezogen. Im Zusammenhang mit der noch zu offenbarenden Erfindung ist hier als nachteilig anzusehen, daß keine dünnen, das heißt keine nur oberflächennahen Schichten realisierbar sind.

Zur Herstellung von Polarisatoren auf der Basis halogenidhaltiger Gläser gibt es vielfältige Vorschläge. Diese Gläser enthalten Metallhalogenidverbindungen (z. B. AgCl, AgBr, u.a.) aus bzw. in denen das Metall ausgeschieden wird. Durch eine mechanische Deformation der Glasmatrix wird diesen Partikeln eine nichtsphärische Form gegeben, die zu einem dichroitischen Verhalten führt.

Die US 3.653.863: "Method of forming photochromic polarizing glasses" beschreibt die Herstellung hochpolarisierender Gläser auf der Basis phasenseparierter oder photochromer (silberhalogenidhaltiger) Gläser, die getempert werden müssen, um Silberhalogenidpartikel der gewünschten Größe zu erzeugen. Anschließend folgen zwei weitere Schritte: Zuerst wird das Glas bei Temperaturen zwischen oberem Kühlpunkt und Glasübergangstemperatur (500°C bis 600°C) verstreckt, extrudiert oder gewalzt, um den Silberhalogenidpartikeln eine ellipsoidförmige Gestalt zu geben und um sie zu orientieren. Wird das Glas einer Strahlung (UV-Strahlung) ausgesetzt, scheidet sich Silbermetall auf der Oberfläche der Silberpartikel ab. Diese Gläser können somit durch Bestrahlung zwischen klar unpolarisiert und eingedunkelt-polarisierend geschaltet werden.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines Polarisationsglases durch Silbermetallausscheidung wird in der US 4.304.584: "Method for making polarizing glasses by extrusion" vorgeschlagen. Das Glas wird unterhalb des Kühlpunktes in einer reduzierenden Atmosphäre getempert, um das langgestreckte metallische Silber in einer Oberflächenschicht des Glases von mindestens 10 µm Dicke zu erzeugen. Dieser Prozeß schließt die Erzeugung eines zu einem Verbund zusammengesetzten Glases ein, wobei polarisierende und photochrome Glasschichten kombiniert und laminiert werden.

Aus WO 98/14409 ist ein Polarisator bekannt, bei dem in ein Glas metallische Partikel eingebaut sind, die eine breite Größenverteilung aufweisen. Zur Herstellung dieses Polarisators werden in dem Glas zunächst Präzipitate unterschiedlicher Größe einer entsprechenden Metallverbindung erzeugt. Anschließend wird das Glas mit den Ausscheidungen einem Streckvorgang in einer Richtung unterworfen. Bei diesem Streckvorgang erhalten die Präzipitate zwangsläufig eine längliche, rotationsellipsoidförmige Gestalt; zudem werden sie dabei zwangsläufig parallel zueinander ausgerichtet. Bei einem abschließendem Temperschritt werden die ausgeschiedenen Metallverbindungen reduziert, so daß in der Oberfläche des Glases schließlich rotationsellipsoidförmige metallische Partikel vorliegen. Diese weisen je nach Größe des ursprünglichen Präzipitats hinsichtlich ihrer rotationselliptischen Form unterschiedliche Verformungen auf.

Es soll ferner kurz darauf hingewiesen werden, daß es bekannt ist, siehe hierzu z. B. US 5 122 907 "Light polarizer and method of manufacture", daß die Lage des gewünschten Wellenlängenbereiches derartiger Polarisatoren vom Volumen und vom Achsenverhältnis der rotationsellipsoidförmigen Metallpartikel abhängt.

Um höhere Exzentrizitäten der Metallpartikel zu erzielen, wird in der US 4.486.213: "Drawing laminated polarizing glasses" vorgeschlagen, ein metallhalogenidhaltiges Glas mit einem anderen Glas vor dem Deformationsprozeß zu umgeben.

Ein genereller Nachteil der hier vorgestellten Verfahren und Gläser ist, daß sie alle komplexe und teure Spezialgläser voraussetzen. Es ist (offenbar auf Grund der Komplexität und der Schwierigkeiten, diese Gläser zu handhaben) bis jetzt nicht gelungen, das Anwendungsfeld auf den kurzweiligen sichtbaren oder gar ultravioletten Spektralbereich auszudehnen.

Letztendlich soll noch auf die DE 3150 201 A1 "Verfahren zur Herstellung von polarisiertem Brillenglas" verwiesen werden. Eine Brillenglassscheibe, die als Bestandteil ein Metalloxid, das reduzierbar ist (z. B. Silberoxid) enthält, wird über einen Zeitraum, der ausreicht, um auf mindestens einer Oberfläche der Glasscheibe das Metalloxid bis in eine bestimmte Tiefe zu Metall zu reduzieren, in einer reduzierenden Atmosphäre erhitzt. Nach dieser Reduktion des Metalloxids wird die Glasscheibe auf einer erhöhten Temperatur gehalten, um eine Keimbildung der reduzierten Oxide zu ermöglichen. Darauf wird die Glasscheibe in einer Vorrichtung verstreckt, um eine Dehnung der Metallpartikelkeime in parallelen Linien zu ermöglichen. Nachteil dieser Vorgehensweise ist die Notwendigkeit der Verwendung speziell erschmolzener Gläser.

Der damit realisierbare Silbergehalt im Glas ist auf ca. 0,05 bis 0,5 Gew.-% beschränkt. Weiterhin entstehen nur schmalbandige Extinktionsbanden.

Für den praktischen Einsatz von Polarisatoren im ultravioletten Spektralbereich sind aber breitbandige Extinktionskurven von besonderem Interesse. Als Lichtquellen werden in diesem Bereich vorrangig Halogenlampen eingesetzt, die ein deutliches Linienspektrum zeigen. Um möglichst hohe Lichtintensitäten zu erreichen, ist es wichtig, mehrere dieser Linien zu nutzen. Um Polarisationswirkungen in einem möglichst breiten Wellenlängenbereich zu erreichen, sind breitbandige Polarisatoren erforderlich.

Entsprechend der Aufgabe der Erfindung soll ein Verfahren zur Herstellung von UV-Polarisatoren vorgeschlagen werden, das es gestattet, UV-Polarisatoren mit Polarisationswirkungen in einem möglichst breiten Wellenlängenbereich aus einfachem Ausgangsmaterial kostengünstig herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch das im Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst. Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens ergeben sich aus den Patentansprüchen 2 bis 15.

Weitere Hinweise sind zu der erfindungsgemäßen Lösung erforderlich.

Es ist hinlänglich bekannt, daß im Fall einheitlich ausgerichteter rotationsförmiger Partikel deren Absorptionsverhalten deutlich von dem kugelförmiger Partikel abweicht und weiterhin polarisationsrichtungsabhängig ist. Dieses sogenannte dichroitische Verhalten zeigt zum Beispiel bei der Verwendung von rotationsellipsoidförmigen Silberpartikeln mit einem Halbachsenverhältnis von  $a/b = 2$ , daß die dichroitische Silberabsorptionsbande sehr schmalbandig ist und somit die Ansprüche gemäß Aufgabenstellung nicht erfüllen kann. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren steht aber eine Möglichkeit zur Verfügung, durch Bildung und Überlagerung von Banden mit unterschiedlichen Maximumlagen einen breiten Absorptionsbereich zu erzeugen.

Es ist gelungen, im Glas Partikel unterschiedlicher Größe zu erzeugen, so daß mindestens zwei Absorptionsbanden mit deutlich unterschiedlichen Maximumlagen entstehen und aus deren Überlagerung eine Verbreiterung des dichroitischen Absorptionsbereiches folgt. Damit steht ein UV-Polarisator zur Verfügung, welcher vor allem im Oberflächenbereich einen neuen Strukturaufbau besitzt. -

Prinzipiell kann man Metalle (wie z. B. Silber, Kupfer, Gold) bereits der Glasschmelze zugeben. Der Nachteil dieser Vorgehensweise ist, daß diese dann im gesamten Glasvolumen vorhanden sind und eine definierte und produktive nachträgliche Farbstrukturierung nicht bekannt ist. Beschränkend wirkt weiterhin, daß damit nur eine geringe Konzentration im Glas realisierbar ist.

Als Alternative bietet sich ein nachträglicher Einbau der Metalle in das Glas an. Mittels Ionen-Implantation lassen sich fast alle Elemente in die Glasoberfläche einbringen. Auch kann dies bereits gezielt in ausgewählten lokalen Bereichen erfolgen; der Einbau verschiedenster Kombinationen von Elementen ist ebenso möglich. Die Eindringtiefen betragen bis zu einigen 100 nm.

Die Ionen-Implantation ist allerdings ein technisch recht aufwendiges Verfahren.

Durch einen Ionenaustausch lassen sich insbesondere Silber- und Kupferionen in alkalihaltige Gläser mit relativ wenig Aufwand einbauen. Dazu wird das Glas einer silber- bzw. kupferhaltigen Salzschmelze ausgesetzt. Infolge dieser Behandlung kommt es zu einem Austausch der Alkaliionen des Glases durch Metallionen der Schmelze. Für eine praktische Anwendung erweist sich der Tieftemperatur-Ionenaustausch in Nitratschmelzen als besonders günstig (Temperaturen im Bereich von ca. 250°C bis 400°C), zumal diese Salze wasserlöslich sind und sich somit leicht vom Glas entfernen lassen.

Prinzipiell lassen sich auch andere Salze einsetzen. Diese schmelzen in der Regel aber bei einer höheren Temperatur.

Die Eindringtiefe der Metallionen in das Glas ist abhängig von der Zeitdauer und der Temperatur des Ionenaustausches. Im Fall des Tieftemperatur-Ionenaustausches in Nitratschmelzen liegen diese in der Größe einiger  $\mu\text{m}$  bis einige 100  $\mu\text{m}$ .

Das Einbringen der Metallionen durch Ionenimplantation oder Ionenaustausch stellt - wie dargelegt - gemäß Patentanspruch 1 den ersten Verfahrensschritt dar.

Durch eine anschließende Temperung (Temperaturen im Bereich 400 °C - 650 °C) kommt es zu einer Diffusion der Metallionen auch in das Glasinnere und zu deren Reduktion und Ausscheidung in Form kristalliner Partikel. Bei der Temperung in einer reduzierenden Atmosphäre (z. B. H<sub>2</sub>) wird eine sehr dünne Oberflächenschicht (wenige µm), in der sich die Metallpartikel befinden, erzeugt. Erfolgt die Temperung in einer nicht reduzierend wirkenden Atmosphäre (Vakuum eingeschlossen), kann die Reduktion der Metallionen durch im Glas vorhandene, reduzierend wirkende Stoffe erfolgen (Leutermittel). Diese sind insbesondere die in geringfügigen Konzentrationen in technischen Gläsern vorhandenen Substanzen wie Eisen, Cer, Mangan, u. ä.

Die Reduktion der Metallionen beim Tempern ergibt sich aus dem zweiten Verfahrensschritt des Patentanspruches 1. Bei dieser Verfahrensweise wird erst einmal eine recht schmale Größenverteilung der Partikel erreicht.

Durch einen weiteren Tempersschritt (Nachtempern) in einer nicht reduzierenden Atmosphäre kommt es zur Umbildung zu noch größeren Partikeln. Es wird auf den dritten Verfahrensschritt des Patentanspruches 1 verwiesen.

Nunmehr wird die Behandlung wiederholt. Es werden wieder Metallionen in das Glas eingebracht (vierter Verfahrensschritt des 1. Patentanspruches) und es kommt zur Bildung neuer, kleiner Partikel (fünfter Verfahrensschritt des Patentanspruches 1), ohne daß die im dritten Verfahrensschritt gebildeten größeren Partikel wesentlich verändert werden.

Bei der nun folgenden Deformation (sechster Verfahrensschritt des Patentanspruches 1) kommt es zu einer Verformung der kugelförmigen zu rotationsellipsoidförmigen Partikeln. Es hat sich gezeigt, daß die Teilchendeformation (beschrieben z. B. durch das entstehende Halbachsenverhältnis der entstehenden ellipsoidförmigen Kolloide) stark von deren Größe abhängt. Größere Partikel werden bei sonst gleichen Deformationsbedingungen stärker verformt als kleine.

Durch die erfindungsgemäße Erzeugung einer breiten Größenverteilung kommt es zu einer breiteren Verteilung der Halbachsenverhältnisse, was wie oben dargelegt, zu einer Verbreiterung der dichroitischen Absorptionsbanden führt.

Die deformierten Partikel sind in ihrer Form bis zu Temperaturen in der Nähe des unteren Kühlpunktes thermisch stabil. Oberhalb dieser Temperatur kommt es zu einer Rückverformung in Richtung Kugelgestalt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann somit auch dahingehend abgeändert werden, daß nach dem dritten Verfahrensschritt gemäß Patentanspruch 1 eine

Deformation erfolgt und eine zweite Deformation vorgenommen wird, nachdem die kleinen Partikel durch Tempern erzeugt wurden, siehe hierzu Patentanspruch 2.

Erfindungsgemäß wird auf dieser Grundlage durch eine mehrmalige Behandlung eine Größenverteilung der Partikel erzeugt, die deutlich verbreitert ist. Es wird auf Patentanspruch 3 verwiesen.

Bei Temperaturen oberhalb des unteren Kühlpunktes kommt es zu einer Rückverformung der Partikel und somit zur Veränderung der dichroitischen Absorptionsbanden. Dieses Verhalten wird erfindungsgemäß gezielt zur Einstellung spezieller Banden genutzt (lokal unterschiedliche spektrale Maximumlagen in lateral eng begrenzten Bereichen durch entsprechenden lokalen Energieeintrag), siehe hierzu Patentanspruch 4, aber speziell Patentansprüche 12 und 13. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten UV-Polarisatoren sind weiterhin dadurch charakterisiert, daß die dichroitische Absorptionswirkung nur in einer dünnen Oberflächenschicht des Glases hervorgerufen wird. Entfernt man diese lokal, (partiell oder vollständig), so lassen sich flächig strukturierte UV-Polarisatoren erzeugen (z. B. durch Verwendung einer Lackmaske, die in einem photolithografischen Prozeß strukturiert wird und anschließender Ätzung von Oberflächenbereichen mittels HF-Säure). Hierzu wird auf Patentanspruch 14 verwiesen.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von 5 Ausführungsbeispielen erläutert werden.

#### 1. Ausführungsbeispiel

Aus der Figur 1 ist erkennbar, wie durch Bildung und Überlagerung von Banden mit unterschiedlichen Maximumlagen es erfindungsgemäß möglich wird, einen breiten Absorptionsbereich zu erzeugen. Es wird gezeigt, daß aus zwei Absorptionsbanden A und B mit unterschiedlichen Maximumlagen durch Überlagerung der beiden Banden A und B eine erhebliche Verbreiterung des dichroitischen Absorptionsbereiches zur resultierenden Bande C erfolgt.

#### 2. Ausführungsbeispiel

Ein Standard-Floatglas wird 30 min bei 350°C in einer  $\text{AgNO}_3$  -  $\text{NaNO}_3$  Salzschiemele behandelt.

Anschließend erfolgt eine Temperung von 2h in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei 600°C sowie eine weitere Temperung von 2h bei 600°C in Luft.

Durch einen nochmaligen Ionenaustausch von 30 min bei 350°C in der  $\text{AgNO}_3$  -  $\text{NaNO}_3$  Salzschnmelze und eine Temperung von 2 h bei einer Temperatur unter 600°C in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre werden kleinere Silberpartikel im Glas gebildet.

Das Glas wird dann bei 600° C mit einem Streckverhältnis von 4 unter einer Zugspannung deformiert. Infolge der Deformation entsteht eine Absorptionsbande analog zur Bande C in Abbildung 1.

### 3. Ausführungsbeispiel

Ein Standard-Floatglas wird 30 min bei 350° C in einer  $\text{AgNO}_3$  -  $\text{NaNO}_3$  Salzschnmelze behandelt.

Anschließend erfolgt eine Temperung von 2h in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei 600°C sowie eine weitere Temperung von 2h bei 600° C in Luft.

Das Glas wird dann bei 600° C mit einem Streckverhältnis von 4 deformiert. Infolge dieser Behandlung entsteht eine Absorptionsbande analog zu Bande A in Abbildung 1.

Durch einen nochmaligen Ionenaustausch von 30 min bei 350°C in der  $\text{AgNO}_3$  -  $\text{NaNO}_3$  Salzschnmelze und eine Temperung von 2h bei einer Temperatur unter 525°C in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre werden nochmals kugelförmige Silberpartikel im Glas gebildet. Infolge eines zweiten analogen Deformationsprozesses kommt es zur Bildung einer verbreiterten dichroitischen Absorptionsbande, analog zur Bande C in Abbildung 1.

### 4. Ausführungsbeispiel

Ein durch das erfindungsgemäße Verfahren (z.B. Beispiel 2 oder 3 hergestellter UV-Polarisator wird mit einer Fotoresistmaske versehen. Durch einen photolithografischen Prozeß wird die Fotoresistschicht strukturiert. Anschließend erfolgt ein selektives Ätzen von 5 min in 5 % HF-Säure (im Bereich der Lackfenster erfolgt ein Schichtabtrag, während die maskierten Bereiche unverändert bleiben). Nach Entfernung des Fotolackes steht ein strukturierter Polarisator zur Verfügung.

### 5. Ausführungsbeispiel

Ein durch das erfindungsgemäße Verfahren (z.B. Beispiel 2 oder 3 hergestellter UV-Polarisator wird lokal mit einem Energieeintrag (z.B. Elektronenstrahl) beaufschlagt. Der Energieeintrag führt lokal zu einer Erwärmung des Glases, infolge dessen es zu einer Rückverformung der Partikel hin zur Kugelform und zu einer dementsprechenden Verschiebung der Maximumslagen der dichroitischen Banden kommt. Es entstehen strukturiert UV-Polarisatoren mit spektral unterschiedlichen Maximumslagen.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von UV-Polarisatoren, bei denen die Polarisation durch dichroitische Absorption erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Verfahrensschritt in die Oberfläche eines Glases Metallionen eingebracht werden, in einem zweiten Verfahrensschritt das Glas getempert wird bis zu einer Reduktion und Ausscheidung der Metallionen in der Oberfläche des Glases in Form kristalliner Partikel, in einem dritten Verfahrensschritt eine Nachtemperung in einer nichtreduzierenden Atmosphäre erfolgt zur Umbildung der im zweiten Verfahrensschritt erzeugten Partikel zu größeren Partikeln, in einem vierten Verfahrensschritt Metallionen in das Glas analog dem ersten Verfahrensschritt eingebracht werden, in einem fünften Verfahrensschritt das Glas erneut getempert wird, wobei sich die im vierten Verfahrensschritt eingebrachten Metallionen in der Oberfläche des Glases in Form kristalliner Partikel kleinerer Größe als die im dritten Verfahrensschritt erzeugten Partikel ausscheiden und in einem sechsten Verfahrensschritt eine Deformation des Glases bei Temperaturen nahe der Glasübergangstemperatur derart vorgenommen wird, daß die Partikel unterschiedlicher Größe zu rotationsellipsoidförmigen Partikeln mit unterschiedlichem Halbachsenverhältnissen umgeformt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte eins bis drei entsprechend dem Patentanspruch 1 durchgeführt werden und in einem anschließenden Verfahrensschritt eine Deformation des Glases entsprechend dem sechsten Verfahrensschritt des Anspruches 1 erfolgt, indem die großen Metallpartikel zu rotationsellipsoidförmigen Partikeln umgeformt werden, und daß anschließend die Verfahrensschritte vier, fünf und sechs gemäß Anspruch 1 durchgeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte eins bis fünf gemäß dem Anspruch 1 mehrfach wiederholt werden, bis sich eine definierte breite Größenverteilung der Partikel ergibt, und daß sich nach mehrfacher Behandlung der Verfahrensschritt sechs gemäß Anspruch 1 anschließt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß aller Verfahrensschritte nach Anspruch 1, 2 oder 3 durch Temperung des Glases bei einer Temperatur oberhalb eines vorgegebenen unteren Kühlpunktes eine definierte begrenzte Rückverformung der rotationsellipsoidförmigen Partikel erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in das Glas Silber-, Gold-, Kupfer-, und/oder Aluminiumionen oder Mischungen davon eingebracht werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem zweiten Verfahrensschritt gemäß Anspruch 1 die Reduktion in einer reduzierenden Atmosphäre erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 6 dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion in einer Wasserstoff- oder Wasserstoff-/Stickstoffatmosphäre erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem zweiten Verfahrensschritt gemäß Anspruch 1 die Reduktion in einer nicht reduzierend wirkenden Atmosphäre vorgenommen wird und die Reduktion der Metallionen durch im Glas vorhandene, — reduzierend wirkende Stoffe erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der dritte Verfahrensschritt gemäß Anspruch 1 oder 2 bei einer Temperatur zwischen 300 °C und 700 °C erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas derartig gedehnt wird, daß es auf das 2- bis 30-fache der ursprünglichen Länge verstreckt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die kontinuierliche Deformation unter Verwendung einer schmalen Heizzone erfolgt und das Glas nach dem Verstrecken so schnell abgekühlt wird, daß eine Rückverformung der rotationsellipsoidförmigen Partikel verhindert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß durch einen lokalen Energieeintrag in räumlich eng begrenzten Bereichen der Glasoberfläche eine definierte Rückverformung der rotationsellipsoidförmigen Partikel erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Energieeintrag mittels Laser und/oder Elektronenstrahl erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Maskieren und Abätzen dünner Schichten der Oberfläche des Glases erfolgt.
15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, 12, 13 oder 14 dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung strukturierter Polarisatoren ein lokaler Energieeintrag und/oder Maskieren und Abätzen erfolgt.

1/1

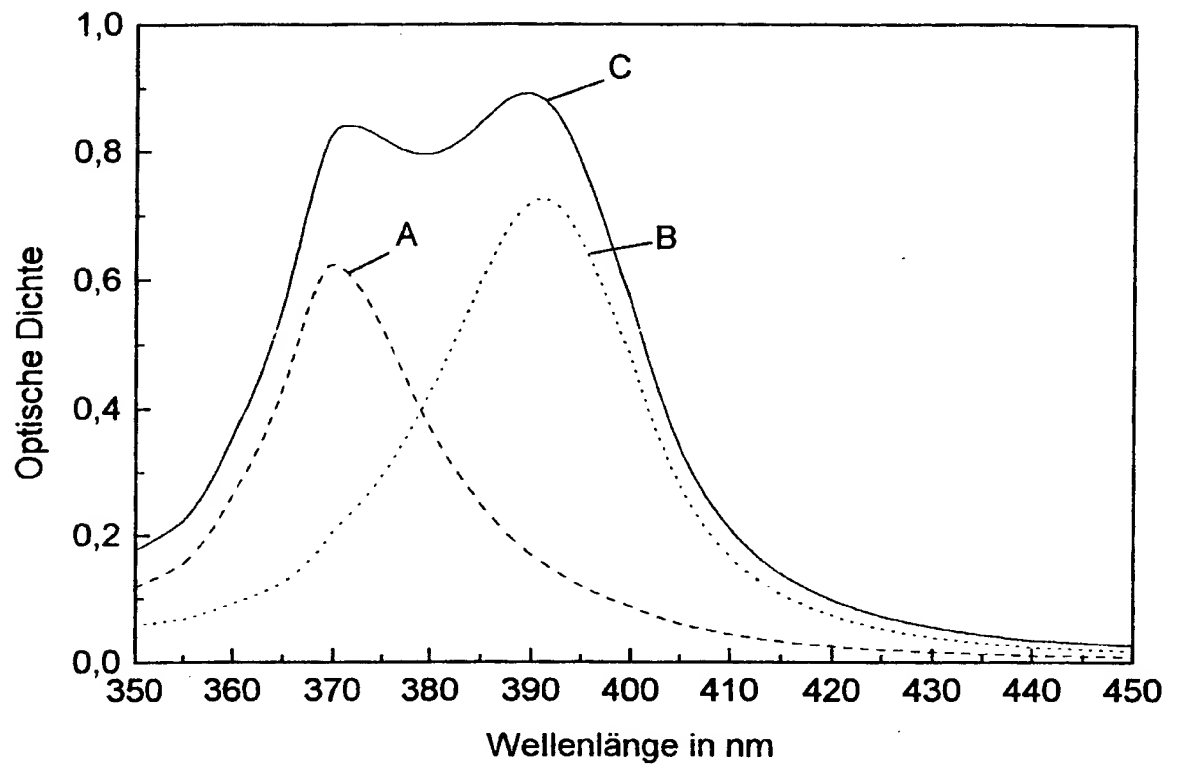


Abbildung 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/DE 99/01783

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G02B5/30 C03C4/08 C03C23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G02B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 14409 A (VANDEGRIFT LISA R ;WHITBRED GEORGE N III (US); WILLIAMS JOSEPH M ( ) 9 April 1998 (1998-04-09) cited in the application page 4, line 28 -page 9, line 15; figures 1-3	1-15
A	EP 0 521 591 A (POLATOMIC INC) 7 January 1993 (1993-01-07) cited in the application column 3, line 40 -column 8, line 42; figures 1-5	1-15
A	US 4 076 544 A (KERKO DAVID J ET AL) 28 February 1978 (1978-02-28) column 3, line 19 -column 7, line 15; figure 3	1-15
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 1999

Date of mailing of the international search report

16/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

THEOPISTOU, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/01783

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 653 863 A (ARAUJO ROGER J ET AL) 4 April 1972 (1972-04-04) cited in the application the whole document ---	1-15
A	EP 0 698 583 A (CORNING INC) 28 February 1996 (1996-02-28) page 3, line 8 -page 6, line 44; figures 1-3 ---	1-15
A	US 5 491 117 A (KERKO DAVID J ET AL) 13 February 1996 (1996-02-13) column 3, line 55 -column 6, line 27; figure 1 -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/01783

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9814409	A	09-04-1998	EP 0931029 A	28-07-1999
EP 0521591	A	07-01-1993	US 5122907 A	16-06-1992
			DE 69205347 D	16-11-1995
			DE 69205347 T	14-03-1996
US 4076544	A	28-02-1978	BE 857231 A	27-01-1978
			CA 1093367 A	13-01-1981
			DE 2733411 A	02-02-1978
			FR 2359797 A	24-02-1978
			GB 1527848 A	11-10-1978
			JP 1321449 C	11-06-1986
			JP 53016017 A	14-02-1978
			JP 60047217 B	21-10-1985
US 3653863	A	04-04-1972	BE 735615 A	05-01-1970
			DE 1932513 A	08-01-1970
			FR 2016108 A	08-05-1970
			GB 1276548 A	01-06-1972
			US 3540793 A	17-11-1970
EP 0698583	A	28-02-1996	US 5625427 A	29-04-1997
			BR 9503715 A	27-05-1997
			CA 2152450 A	24-02-1996
			JP 2780082 B	23-07-1998
			JP 8234147 A	13-09-1996
US 5491117	A	13-02-1996	DE 69600192 D	30-04-1998
			DE 69600192 T	16-07-1998
			EP 0722910 A	24-07-1996
			US 5607493 A	04-03-1997



✓

✓

✓

✓

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 G02B5/30 C03C4/08 C03C23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 G02B C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 14409 A (VANDEGRIFT LISA R ;WHITBRED GEORGE N III (US); WILLIAMS JOSEPH M ( ) 9. April 1998 (1998-04-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 28 -Seite 9, Zeile 15; Abbildungen 1-3 ---	1-15
A	EP 0 521 591 A (POLATOMIC INC) 7. Januar 1993 (1993-01-07) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 40 -Spalte 8, Zeile 42; Abbildungen 1-5 ---	1-15
A	US 4 076 544 A (KERKO DAVID J ET AL) 28. Februar 1978 (1978-02-28) Spalte 3, Zeile 19 -Spalte 7, Zeile 15; Abbildung 3 ---	1-15
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. November 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

THEOPISTOU, P

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 653 863 A (ARAUJO ROGER J ET AL) 4. April 1972 (1972-04-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-15
A	EP 0 698 583 A (CORNING INC) 28. Februar 1996 (1996-02-28) Seite 3, Zeile 8 -Seite 6, Zeile 44; Abbildungen 1-3 ---	1-15
A	US 5 491 117 A (KERKO DAVID J ET AL) 13. Februar 1996 (1996-02-13) Spalte 3, Zeile 55 -Spalte 6, Zeile 27; Abbildung 1 -----	1-15

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01783

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9814409 A	09-04-1998	EP 0931029 A	28-07-1999
EP 0521591 A	07-01-1993	US 5122907 A	16-06-1992
		DE 69205347 D	16-11-1995
		DE 69205347 T	14-03-1996
US 4076544 A	28-02-1978	BE 857231 A	27-01-1978
		CA 1093367 A	13-01-1981
		DE 2733411 A	02-02-1978
		FR 2359797 A	24-02-1978
		GB 1527848 A	11-10-1978
		JP 1321449 C	11-06-1986
		JP 53016017 A	14-02-1978
		JP 60047217 B	21-10-1985
US 3653863 A	04-04-1972	BE 735615 A	05-01-1970
		DE 1932513 A	08-01-1970
		FR 2016108 A	08-05-1970
		GB 1276548 A	01-06-1972
		US 3540793 A	17-11-1970
EP 0698583 A	28-02-1996	US 5625427 A	29-04-1997
		BR 9503715 A	27-05-1997
		CA 2152450 A	24-02-1996
		JP 2780082 B	23-07-1998
		JP 8234147 A	13-09-1996
US 5491117 A	13-02-1996	DE 69600192 D	30-04-1998
		DE 69600192 T	16-07-1998
		EP 0722910 A	24-07-1996
		US 5607493 A	04-03-1997



1

2